

Continuous prodn. of high-mol. wt. amorphous aromatic co:polyamide(s) - by heating aq. di:amine(s) with isophthalic and terephthalic acid etc. to give a prepolymer, and completing polycondensation in a degassing extruder

| | | |
|---------------------|----------------------------------|---|
| Patent number: | DE4329676 | Also published as: |
| Publication date: | 1994-03-10 |  CH684893 (A5) |
| Inventor: | DALLA TORRE HANS DR (CH) | |
| Applicant: | INVENTA AG (CH) | |
| Classification: | | |
| - international: | C08G69/28; C08G69/46 | |
| - european: | C08G69/04; C08G69/26K; C08G69/28 | |
| Application number: | DE19934329676 19930902 | |
| Priority number(s): | CH19920002833 19920909 | |

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4329676

The continuous prodn. of high-mol. wt., esp. amorphous, partly aromatic copolyamides (I) based on hexamethylenediamine (HMDA), opt. other diamines, isophthalic acid (IPA), terephthalic acid (TPA) and other starting materials (II), comprises heating an aq. reaction mixt. contg. aq. diamine soln. and the other reactants under at least 15 bar pressure to give a precondensate, then raising the temp. and pressure to give a prepolymer and then completing the polycondensation in a degassing extruder to give the copolyamide (I); total reaction time is not above 2.5 hrs. Also claimed are copolyamides (I) obtd. by this process. USE/ADVANTAGE - The invention provides an economical process for the continuous prodn. of amorphous, high-viscosity aromatic copolyamides (I), with total reaction time not above 150 mins. (cf. 3-7 hrs. for the batch process); the prods. (I) have the high-mol. wt. and viscosity required for high-grade packaging applications or for use in the car industry.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 43 29 676 C 2**

⑯ Int. Cl. 6:
C08 G 69/28

⑯ Aktenzeichen: P 43 29 676.9-44
⑯ Anmeldetag: 2. 9. 93
⑯ Offenlegungstag: 10. 3. 94
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 25. 1. 96

DE 43 29 676 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
09.09.92 CH 02833/92-1

⑯ Patentinhaber:
EMS-Inventa AG, Zürich, CH

⑯ Vertreter:
Müller-Boré & Partner, 81671 München

⑯ Erfinder:
Dalla Torre, Hans, Dr., Domat, CH
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 33 21 579 A1

⑯ Verfahren zur stufenweisen kontinuierlichen Polykondensation von hochmolekularen, amorphen und
teilaromatischen Copolyamiden

⑯ Verfahren zur kontinuierlichen Polykondensation von
hochmolekularen, amorphen, teilaromatischen Copolyamiden
durch Umsetzung von Hexamethylen diamin sowie gege-
benenfalls bis zu 25 Mol%, bezogen auf die Diamine,
mindestens eines weiteren cycloaliphatischen oder araliph-
atischen Diamins mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Isophthal-
säure und Terephthalsäure und weiteren üblichen Ausgangs-
stoffen aus der Gruppe der polyamid bildenden Monomeren,
Kettenreglern, Katalysatoren und anwendungsbedingten Ad-
ditiven, bei denen zunächst ein Vorkondensat und danach
ein Präpolymeres hergestellt wird, welches anschließend
kondensiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß man zu-
nächst aus einer wässrigen Reaktionsmischung aus der
wässrigen Lösung der Diamine, der Isophthalsäure und der
Terephthalsäure, und aus den weiteren Ausgangsstoffen bei
100 bis 300°C und mindestens 15 bar Druck ein Vorkonden-
sat herstellt, nachfolgend bei 220 bis 350°C und mindestens
20 bar ein Präpolymeres herstellt, wobei die Verweilzeit für
Vorkondensat und Präpolymeres 15 bis 145 Minuten beträgt,
und schließlich das Copolyamid in einem Doppelschnecken-
extruder, der mindestens drei Entgasungszonen hat, inner-
halb 0,2 bis 5 Minuten bei 220 bis 350°C und schrittweiser
Entgasung kondensiert, wobei die gesamte Reaktionszeit
maximal 2,5 Stunden beträgt.

DE 43 29 676 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand.

Die Erfindung betrifft eine kontinuierliche stufenweise Polykondensation zur Herstellung von amorphen, 5 teilaromatischen hochmolekularen Copolyamiden, welche sich von Hexamethylenediamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure sowie gegebenenfalls von weiteren polyamidbildenden Monomeren, wie weitere Diamine oder Monomere wie sie in Anspruch 15 aufgeführt sind, ableiten.

Zahlreiche Patente wie US 2,696,482, US 3,382,216, US 3,597,400 und EP 70 001 beschreiben die Herstellung von amorphen glasklaren Copolyamiden, wobei die Anwesenheit von aromatischen oder cycloaliphatischen 10 oder aliphatischen Seitengruppen in der Polymerkette eine Erhöhung des Glasumwandlungspunktes, des Schmelzpunktes und der Steifigkeit zur Folge haben.

Die Herstellung von amorphen Copolyamiden kann aus Carbonsäurehalogeniden und Diaminen durch Lösungspolymerisation in wasserfreien Lösungsmitteln erfolgen; letztere sind häufig organische Basen. Mit dieser Methode könnten zwar hohe Molekulargewichte erzielt werden. Aufgrund der relativ hohen Kosten der 15 aufwendigen Lösungsmittel- und Salzrückgewinnung bzw. Aufarbeitung sowie der unökonomischen, niedrigen Polymerkonzentration hat dieses Verfahren aber keine bedeutende industrielle Anwendung gefunden.

Die industriell meist genutzte Art, amorphe Copolyamide herzustellen, beruht auf der chargenweisen Polykondensation in der Schmelze aus Dicarbonsäuren und Diaminen unter Druck in Gegenwart von Wasser, welches bei Temperaturen von 180° – 290°C bei verminderter Druck und Stickstoffbegasung aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muß. Besondere Schwierigkeiten bereiten die erreichbaren sehr hohen Molekulargewichte wegen der damit verbundenen hohen Schmelzviskositäten und des erschwertem Röhrens und des Austragens des Polymeren aus dem Autoklaven.

EP 306 165 beschreibt eine katalytische Polykondensation von Nylon-Salzen zu Copolyamiden in einem 20 aliphatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, in welchem das Nylon-Salz zusammen mit einem Polymerisationskatalysator nicht gelöst, sondern suspendiert vorliegt. Dadurch werden höhere Molekulargewichte und kürzere Reaktionszeiten erreicht. Die Verwendung eines Lösungsmittels, welches nachträglich aufbereitet werden muß, die relativ niedrige Polymerkonzentration im Lösungsmittel, ferner die erforderliche Polymerfiltration lassen diese Verfahrensweise aufwendig und damit unökonomisch werden.

In einem weiteren Patent, US 4,963,646, wird die chargenweise Herstellung von amorphen Copolyamiden aus 25 Salzen des Hexamethylenediamins und der Isophthalsäure bzw. der Terephthalsäure zu Präpolymeren beschrieben, welche in geeigneten Mischungen mittels Entgasungsextrudern zum gewünschten Molekulargewicht polykondensiert werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es nicht kontinuierlich durchgeführt wird, d. h. daß das Salz separat hergestellt, dieses separat präpolymerisiert und wiederum separat in einen Extruder weiter polykondensiert wird.

30 In der US 4,983,719 werden transparente amorphe Copolyamide für Verpackungen beschrieben. Auch diese Copolyamide werden diskontinuierlich durch Chargenpolykondensation in der Schmelze produziert.

EP 0 410 650 beschreibt die Herstellung von besonderen Copolyamiden aus Nylon-Salzen im Extruder an Stelle eines Chargen-Reaktors; diese Verfahrensweise und die Reaktion mit einem Katalysator im Extruder gibt Anlaß zu inhomogenen Produkten; außerdem ist der Durchsatz gering.

40 In der DE-A 33 21 579 wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden aus wässrigen Lösungen der Salze aus Diaminen und Dicarbonsäuren, das bis zu 5 Verfahrensstufen in 4 verschiedenen Reaktoren benötigt, beschrieben. Das Verfahren und die Apparaturen sind sehr aufwendig und damit industriell schwer realisierbar.

45 Es ist daher Aufgabe dieser Erfindung, eine Verfahrensweise zu entwickeln, welche ein ökonomisch vertretbare, kontinuierliche Herstellung von amorphen hochviskosen Copolyamiden ermöglicht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren zur stufenweisen kontinuierlichen Polykondensation von amorphen, teilaromatischen Copolyamiden, gemäß Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

50 Die Aufgabe wird insbesondere dadurch gelöst, daß die Polykondensation stufenweise in verschiedenen, aber miteinander verbundenen Reaktionsapparaturen durchgeführt wird.

Durch das erfundungsgemäße Verfahren wird eine beträchtliche Verkürzung der Reaktionszeit und eine Vereinfachung der Arbeitsabläufe ermöglicht. So beträgt die totale Durchlauf- oder Reaktionszeit im erfundungsgemäßen Verfahren maximal 150 Minuten gegenüber 3–7 Stunden im Batch-Prozeß. Gleichzeitig lassen sich ohne Schwierigkeiten die für hochwertige Anwendung im Verpackungsbereich oder für den Einsatz im Automobilsektor geforderten hohen Molekulargewichte und damit Copolyamide mit hohen Viskositäten herstellen. Diese sind im konventionellen Batch- oder Autoklavenprozeß entweder nicht erreichbar oder nicht mehr verarbeitbar.

55 Das erfundungsgemäße Verfahren wird in vorteilhafter Weise angewendet, wenn das eingesetzte Gemisch der Basismonomeren aus Iso- und Terephthalsäure, das im Molverhältnis 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt im Molverhältnis 90 : 10 bis 99 : 1 eingesetzt wird, bis zu 25 Molprozent einer weiteren aromatischen Dicarbonsäure enthält, wobei 5-tertiär-Butylisophthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure bevorzugt sind.

Ebenfalls bevorzugt eignet sich das erfundungsgemäße Verfahren für amorphe Copolyamide, die neben Hexamethylenediamin als Basisdiamin aus bis zu 25 Molprozenten weiterer Diamine, bevorzugt aus der Gruppe 60 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan,

65 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan,
3,3,5-Trimethyl-5-aminomethylcyclohexylamin
und m/p-Xylylendiamin,
hergestellt werden.

Schließlich wird das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt für amorphe Copolyamide, die aus den Basismonomeren und zusätzlich bis zu 30 Gewichts-% mindestens eines Lactams oder einer ω -Aminocarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen oder eines Diamins mit 4 bis 14 C-Atomen und einer Dicarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen hergestellt werden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Copolyamide zeichnen sich neben ihrem hohen Molekulargewicht durch ausgezeichnete Transparenz, hohe Wärmeformbeständigkeit, niedrige Wasseraufnahme, besondere Zähigkeit und Steifheit und niedrige Gaspermeationswerte aus.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet das Herstellen einer wässrigen Reaktionsmischung mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% aus dem hierin gelösten Hexamethylendiamin und eventuell weiteren Diaminen, und aus weiteren polyamidbildenden Monomeren bzw. Ausgangsstoffen, insbesondere aromatischen Dicarbonsäuren, Kettenreglern, Katalysatoren und anwendungsbedingten Additiven, aus der unter Erwärmung auf Temperaturen zwischen 100°C und 300°C, insbesondere 100°C bis 260°C, und unter Druck von mindestens 15 bar ein Vorkondensat hergestellt wird. Dabei stellt sich der Druck bevorzugt durch Wassergehalt und Reaktionstemperatur ein. Aus dem Vorkondensat, welches noch 5 bis 40 Gew.-% Wasser enthält, wird durch Erhöhung der Temperatur auf 220 bis 350°C, insbesondere 220 bis 300°C bei mindestens 20 bar Druck ein Präpolymeres hergestellt. Die bis dahin benötigte Reaktionszeit beträgt zwischen 15 und 145, bevorzugt zwischen 30 und 90 Minuten. Das Vorkondensat wird in einem Doppelschneckenextruder, der mindestens drei, bevorzugt vier Entgasungszonen hat, innerhalb von 0,2 bis 5 Minuten, bevorzugt innerhalb von 0,5 bis 2 Minuten, bei 220 bis 350°C, insbesondere 220 bis 300°C Reaktionstemperatur und schritweiser Entgasung zum Copolyamid kondensiert und so zur Weiterverarbeitung problemlos ausgetragen.

Die Monomeren Hexamethylen, Isophthalsäure und Terephthalsäure können zusätzlich bis zu 30 Gew.-% mindestens eines Lactams oder einer ω -Aminocarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen oder einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen und eines aliphatischen Diamins mit 4 bis 14 C-Atomen als weitere Ausgangsstoffe, d. h. als weitere polyamidbildende Monomere, enthalten.

Beispiel 1

Eine wässrige Lösung der Diamine Hexamethylendiamin und Isophorondiamin (3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin) mit Caprolactam im Molverhältnis 75 : 20 : 5 wurde in ein auf 90°C geheiztes Lösgefäß gegeben und nachfolgend mit der äquivalenten Menge Isophthalsäure und Terephthalsäure im Molverhältnis 10 : 90 und mit weniger als 1 Gew.-% Essigsäure und phosphorige Säure versetzt. Durch Zugabe von Wasser wurde eine klare Lösung mit 45 Gew.-% Feststoffanteil eingestellt.

Diese Lösung wurde kontinuierlich durch zwei röhrenförmige, nacheinander angeordnete, beheizbare Verdampfungsgefäß (A und B) geleitet.

Im ersten Verdampfungsgefäß (A) entstand bei 210°C Innentemperatur und 15 bar Druck ein Vorkondensat mit etwa 20 bis 25 Gew.-% Feststoffanteil.

Im zweiten Verdampfungsgefäß (B) entstand bei 270°C und 25 bar ein Präpolymeres mit 86—88% Feststoffgehalt, an dem 0,5%ig in m-Kresol/20°C eine, dem niedrigen Polymerisationsgrad entsprechende relative Lösungsviskosität von 1098 und eine Schmelzviskosität von 410 Pa·s/200°C gemessen wurden. Die totale Reaktionszeit betrug 30 Min.

Das breiartige Präpolymere wurde weiter in einen Doppelschnecken-Extruder vom Typ ZSK 30 gefördert, dessen vier Entgasungszonen mit Vakuum von 15 bis 25 mbar und Stickstoffbeschleierung genutzt wurden: Bei 135 U/Min., einer Verweilzeit von 2,0 Min. und 3,5 kg Durchsatz pro Stunde waren die HeizzonenTemperaturen 150°C/260°C/270°C/280°C/275°C/265°C.

Am entstandenen amorphen Copolyamid wurde gemessen:

| | |
|--|-------------------------|
| rel. Lösungsviskosität | 1465 |
| Carboxylgruppengehalt | 50 μ Aequ/g Polymer |
| Aminogruppengehalt | 40 μ Aequ/g Polymer |
| Glasumwandlungstemperatur T _G | 175°C |
| max. Feuchtigkeitsaufnahme | 0,22% |

Analog Beispiel 1 wurden eingesetzt:

- 2) Hexamethylendiamin, Isophthalsäure, Terephthalsäure im Molverhältnis 50 : 34 : 16,
- 3) Hexamethylendiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclo-hexyl-methan, Isophthalsäure, Terephthalsäure im Mol-Verhältnis 80 : 20 : 90 : 10,
- 4) Hexamethylendiamin, m-Xylylendiamin, Isophthalsäure, Terephthalsäure im Mol-Verhältnis 70 : 30 : 90 : 10,
- 5) Hexamethylendiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexyl-methan, m-Xylylendiamin, Isophthalsäure, Terephthalsäure im Molverhältnis 60 : 20 : 20 : 90 : 10,
- 6) Hexamethylendiamin, Isophthalsäure, t-Butylisophthalsäure im Mol-Verhältnis 100 : 90 : 10,
- 7) Hexamethylendiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-methan, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure im Mol-Verhältnis 80 : 20 : 90 : 10.

1) Präpolymere Zone B

| Beispiel | Feststoffkonzentration | η/rel (0.5% w-Kresol) | $T_g^\circ\text{C}$ (feucht) | Reaktionsbedingungen |
|----------|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 2 | ~ 80 | 1,051 | 82° | 25 bar/232° |
| 3 | ~ 86 | 1,048 | 115° | 26 bar/228° |
| 4 | ~ 85 | 1,045 | 95° | 25 bar/235° |
| 5 | 88 | 1,056 | 124° | 26 bar/226° |
| 6 | 86 | 1,062 | 102° | 28 bar/220° |
| 7 | 84 | 1,064 | - | 28 bar/222° |

20

2) Entgasungsextruder

| Beispiel | Extruderheizzonen | | | | | | Temperatur-Schmelze °C | Durchsatz kg/Std | Copolyamid rel. Viskosität (0.5% ig) | Copolyamid Endgruppen NH ₂ /COOH $\mu\text{equ/g}$ |
|----------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------------------------|------------------|--------------------------------------|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 2 | 160 | 260 | 260 | 275 | 270 | 260 | 270° | 2 | 1,60 | 18/80 |
| 3 | 160 | 260 | 260 | 275 | 275 | 265 | 275° | 4 | 1,49 | 29/95 |
| 4 | 160 | 260 | 270 | 280 | 280 | 260 | 267° | 4 | 1,418 | 15/106 |
| 5 | 160 | 260 | 270 | 280 | 280 | 260 | 265° | 4 | 1,422 | 13/102 |
| 6 | 160 | 265 | 270 | 280 | 280 | 260 | 268° | 2 | 1,37 | 15/75 |
| 7 | 160 | 265 | 270 | 280 | 280 | 260 | 264° | 2 | 1,39 | 20/94 |

Patentansprüche

45

1. Verfahren zur kontinuierlichen Polykondensation von hochmolekularen, amorphen, teilaromatischen Copolyamiden durch Umsetzung von Hexamethylenediamin sowie gegebenenfalls bis zu 25 Mol%, bezogen auf die Diamine, mindestens eines weiteren cycloaliphatischen oder araliphatischen Diamins mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Isophthalsäure und Terephthalsäure und weiteren üblichen Ausgangsstoffen aus der Gruppe der polyamidbildenden Monomeren, Kettenreglern, Katalysatoren und anwendungsbedingten Additiven, bei denen zunächst ein Vorkondensat und danach ein Präpolymeres hergestellt wird, welches anschließend kondensiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst aus einer wässrigen Reaktionsmischung aus der wässrigen Lösung der Diamine, der Isophthalsäure und der Terephthalsäure, und aus den weiteren Ausgangsstoffen bei 100 bis 300°C und mindestens 15 bar Druck ein Vorkondensat herstellt, nachfolgend bei 220 bis 350°C und mindestens 20 bar ein Präpolymeres herstellt, wobei die Verweilzeit für Vorkondensat und Präpolymeres 15 bis 145 Minuten beträgt, und schließlich das Copolyamid in einem Doppelschneckenextruder, der mindestens drei Entgasungszonen hat, innerhalb 0,2 bis 5 Minuten bei 220 bis 350°C und schrittweiser Entgasung kondensiert, wobei die gesamte Reaktionszeit maximal 2,5 Stunden beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Doppelschneckenextruder vier Entgasungszonen hat.
3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung des Vorkondensats verwendete Reaktionsmischung einen Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% hat.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man so lange vorkondensiert, bis das Vorkondensat 5 bis 40 Gew.-% Wasser enthält.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorkondensat bei 100 bis 260°C hergestellt wird.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymere bei

220 bis 280°C hergestellt wird.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit für Vorkondensat und Präpolymeres 30 bis 90 Minuten beträgt.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit im Doppelschneckenextruder bei maximal 100 mbar Druck und bei einer Reaktionstemperatur von maximal 350°C 0,2 bis 5,0 Minuten beträgt. 5

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit bei maximal 300°C 0,5 bis 2,0 Minuten beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck 15 bis 50 mbar beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck 15 bis 25 mbar beträgt.

12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Isophthalsäure und Terephthalsäure, in dem bis zu 25 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäuren, durch mindestens eine weitere aromatische Dicarbonsäure mit 18 bis 12 Kohlenstoffatomen ersetzt sind, eingesetzt wird. 10

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere aromatische Dicarbonsäure 5-tert.-Butylisophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure verwendet wird. 15

14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Diamin ein solches aus der Gruppe

3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan,

4,4'-Diaminodicyclohexylpropan, 20

4,4'-Diaminodicyclohexyl,

3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin

und m- oder p-Xylylendiamin,

verwendet wird.

15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als übliche polyamidbildende Monomere zusätzlich bis zu 30 Gew.-% mindestens eines Lactams oder einer ω -Aminocarbonsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und eines aliphatischen Diamins mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen verwendet werden. 25

30

35

40

45

50

55

60

65